

2.1 GeV Kr 离子在聚碳酸酯膜中 引起的辐照效应研究*

田惠贤 金运范 朱智勇 刘昌龙 孙友梅 王志光
刘杰 陈晓曦 王衍斌 侯明东

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘要 用傅立叶变换红外光(FTIR)谱仪和紫外/可见光(UV/VIS)谱仪研究了2.1 GeV Kr 离子在聚碳酸酯(PC)膜中产生的效应. 研究表明, 在高能 Kr 离子辐照下, PC 膜中发生了断键、断链和键的重组, 炔基的出现是键的断裂和重组的结果. 这些效应与辐照剂量和电子能损有关. 辐照也使 PC 膜中发生了从氢化非晶态碳向非晶态碳的转变, 在 UV/VIS 中, 波长为 380, 450 和 500 nm 处的相对吸光度随能量沉积密度的增加近似按线性变化.

关键词 重离子辐照 聚碳酸酯 辐照剂量 电子能损 能量沉积密度

1 引言

离子辐照聚合物材料可以诱发断键、交联和新的化学结构形成等辐照效应, 这些效应的出现会对聚合物材料的宏观性能产生极其重要的影响^[1,2]. 因此, 研究离子辐照聚合物材料产生的效应, 不仅有助于理解离子与物质相互作用的最基本问题, 而且也为新型聚合物材料的制备提供有效的途径. 早期, 该领域的研究主要集中在低电离粒子照射, 如 γ 射线、快电子、中子和低能离子等. 近年来, 能量高于 1 MeV/u 的快重离子在各类聚合物材料中引起效应的研究越来越受到人们的关注^[3,4]. 快重离子在物质中主要以电子阻止的方式损失其能量, 与传统的低电离粒子照射相比, 快重离子辐照聚合物材料不仅可诱发类似于低电离粒子辐照引起的化学改性, 而且在一定的辐照条件下会沿离子入射路径产生重离子潜径迹^[5]. 由于重离子潜径迹通常局限在几个 nm 的狭窄区域内, 在该区域中, 重离子沉积的能量非常高, 可达几个 keV/nm 以上. 对于各类聚合物材料来说, 如此高的能量沉积几乎可以使潜径迹内所有的化学键断裂, 因此, 快重离子辐照聚合物材料有可能导致更为复杂甚至新的效应产生^[6].

目前, 尽管该领域已开展了一系列研究工作^[6,7], 但大部分工作仍局限于揭示现象, 系

2001-05-08 收稿

* 中国科学院九五基础性研究重点项目(KJ952-S1-423)和西部之光项目资助

系统地研究辐照效应对辐照剂量、能量和能量沉积密度以及聚合物材料自身结构等依赖关系的工作仍开展的很少。本工作采用傅立叶变换红外光吸收技术 (FTIR) 与紫外/可见光吸收技术 (UV/VIS) 系统地研究了 2.1 GeV Kr 离子在 PC 膜中引起的断键过程及其与辐照剂量和离子在样品中平均电子能量损失的依赖关系。

2 实验

实验用材料是国产朝阳 1 号 PC 薄膜, 样品为 18 mm × 18 mm 的方片, 厚度约为 21 μm。为了研究在同样辐照条件下离子路径的不同位置即不同能量的离子在 PC 膜中引起的辐照效应, 采用了堆积样品的方法, 每组样品 (26 层) 的总厚度大于 2.1 GeV Kr 离子在 PC 膜中的投影射程, 以保证 Kr 离子被完全阻止在 PC 膜中。辐照实验是用兰州重离子加速器 (HIRFL) 提供的 2.1 GeV Kr 离子完成的。辐照在室温下进行, 5 组样品的辐照剂量分别为 5.4×10^{10} , 1.0×10^{11} , 5.0×10^{11} , 5.4×10^{11} 和 3.0×10^{12} ions/cm²。第四组样品的辐照实验在靶室外进行, 其余样品的辐照实验均在真空条件下进行, 辐照剂量用由 3 层 8 μm 厚的 Al 箔组成的次级电子检测器检测, 并由法拉第筒作校准, 考虑到 3 层 Al 箔的降能作用, 实际到达第一层样品表面的能量为 1.98 GeV。

红外光谱分析是在 Perkin Elemer Model 2000 的 FTIR 谱仪上进行的, 记录了 PC 膜上的反射光谱。谱仪的分辨率为 2 cm⁻¹, 分析波数在 400—4000 cm⁻¹ 内。UV/VIS 谱分析是在 Perkin Elemer Lambda 9 上进行的, 谱仪的测量范围为 200—2500 nm, 分辨率为 1 nm。

3 结果和分析

3.1 辐照 PC 膜的外观变化

未辐照样品为无色透明的薄片, 当辐照剂量达到 5.4×10^{10} ions/cm² 时, 开始呈现微棕色, 随着剂量和电子能损的增大, 颜色越来越深, 在电子能损和辐照剂量最大值处, 颜色最深。这反映了随辐照剂量和电子能损的增加, PC 膜的碳化程度增大。

3.2 红外光谱分析

图 1 给出了未辐照 PC 膜和辐照剂量 $\phi_t = 3.0 \times 10^{12}$ ions/cm² 时, 不同电子能损下的 PC 膜的红外谱。从图 1 中可以清楚地发现, 在 2.1 GeV Kr 离子辐照下, PC 膜的红外谱中没有峰消失, 主要发生了下面 3 种变化: 1. 谱中大多数峰的吸光度 (A) 都有不同程度的下降, 如 1019 cm⁻¹ (ν C—O—C), 1514 cm⁻¹ (ν CC), 1791 cm⁻¹ (ν C=O) 和 2971 cm⁻¹ (ν CH₃) 峰, 这与 Gagnadre 等^[8]的结果一致, 反映了 PC 膜在辐照中发生了整体降解, 辐照 PC 膜的红外谱峰随辐照剂量表现了同样的趋势^[9]; 2. 少数特征吸收带的强度有所增加 (如 3528 cm⁻¹ (OH⁻)) 或强度变化甚微 (1602 cm⁻¹ (ν C=C)), 说明 PC 膜中有些化学结构得到增强或很少受辐照影响; 3. 在特殊波段处出现了新的吸收带, 说明辐照可诱发新的化学结构的形成, 如 3300 cm⁻¹ 处形成了炔端基团 (R—C≡C—H)。

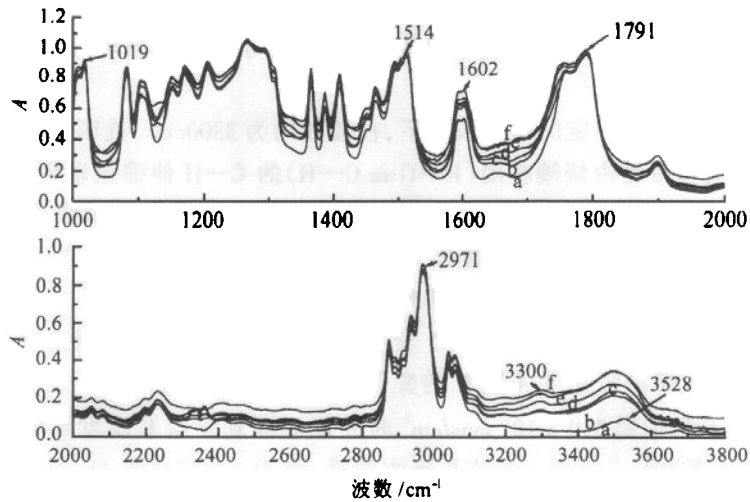


图1 未辐照和辐照剂量(ϕt)为 3.0×10^{12} ions/cm² 时, 不同电子能损(S_e)下 PC 膜的红外谱

a: 未辐照, b: $S_e = 2.99$ keV/nm, c: $S_e = 3.94$ keV/nm, d: $S_e = 4.65$ keV/nm, e: $S_e = 5.27$ keV/nm 和 f: $S_e = 6.25$ keV/nm.

图2给出了在辐照剂量为 3.0×10^{12} ions/cm² 时 1019, 1514, 1791 和 2971 cm⁻¹ 峰的相对吸光度 (A/A_0) 随电子能损的变化. 由图2可以看出, 各峰的相对吸光度随电子能损的增加快速下降.

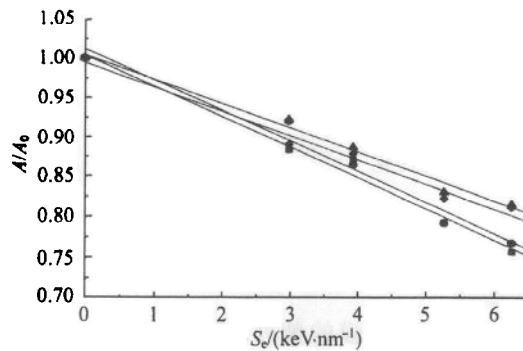


图2 1019(■), 1514(●), 1791(▲), 2971 cm⁻¹(◆) 峰的相对吸光度随 S_e ($\phi t = 3.0 \times 10^{12}$ ions/cm²) 的变化

表征氢氧根(OH⁻)的 3528 cm⁻¹ 峰, 其强度随电子能损的增加而上升, 而且 3528 cm⁻¹ 峰的相对吸光度随电子能损的增加近似按线性增加(见图3). 氢氧根是大分子链的末端基团, 它的增加表明大分子末端的增加, 它增加了 PC 膜的可蚀刻性. 同时 3528 cm⁻¹ 峰位也随辐照剂量的增加向长波方向漂移, 这些现象或许是由于甲基和苯环断裂使得氢离子重新组合, 从而氢氧根的缔合状态发生了变化引起的. 对于表征苯环简谐振动的吸收带 1602 cm⁻¹, 在整个辐照过程中它的强度只发生了轻微的变化(见图3), 说明苯环结构在辐

照过程中比较稳定,苯环结构的这种稳定性可能与跟它受激时产生的退域有关^[10]. 而 1514cm^{-1} 与 p 取代苯环相关^[11], 研究结果表明,辐照会导致它的强度逐渐减弱(如图 2 所示).

从图 1 可以看出,在一定的辐照条件下,在波数约为 3300cm^{-1} 处明显的出现了一个较宽的吸收带,该吸收带是由炔端基团($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)的 C—H 伸缩振动引起的^[6],表明辐照在 PC 膜中产生了新的化学结构——炔端基团. 辐照引起的吸收带强度变化同时依赖于照射剂量和离子在膜中的电子能量损失,吸收剂量 D 可以同时包含这两种因素的作用,它表示辐照中单位质量样品所吸收的离子能量^[12]: $D = 1.6 \times 10^{-10} (\phi t) \rho^{-1} \Delta E / \Delta X$, 式中 ρ 为样品的质量密度 (g/cm^3), $\Delta E / \Delta X$ 表示样品中单位路径上沉积的粒子能量 (MeV/cm). 3300cm^{-1} 吸收带的吸光度 A 随 D 的变化示于图 4. 对于最低电子能损 $S_e = 2.99\text{keV}/\text{nm}$, 只有在辐照剂量达到 $5.0 \times 10^{11} \text{ions}/\text{cm}^2$ 时才能观测到炔端基团发生明显变化. 这些特征表明炔端基团的形成需要一个临界吸收剂量,即 $D \geq 2\text{MGy}$ (图 4).

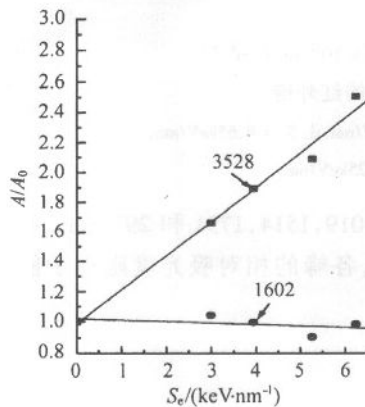


图 3 3528 和 1602cm^{-1} 峰的相对吸光度随 S_e ($\phi t = 3.0 \times 10^{12} \text{ions}/\text{cm}^2$) 的变化

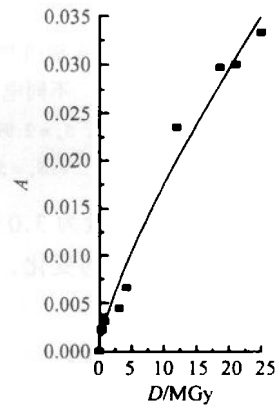


图 4 炔端基团的吸光度随 D 的变化

3.3 紫外/可见光谱分析

图 5 给出的是未辐照和辐照 PC 膜的紫外/可见光谱,其中(a)表示在辐照剂量 $\phi t = 3.0 \times 10^{12} \text{ions}/\text{cm}^2$ 时,不同电子能损下的 PC 膜的紫外/可见光谱.(b)表示在电子能损 $S_e = 4.65\text{keV}/\text{nm}$ 时,不同辐照剂量下的 PC 膜的紫外/可见谱. 由图 5 可知,辐照 PC 膜的 UV/VIS 谱的变化与辐照剂量和电子能损有关,并且吸光度在可见光区随辐照剂量和电子能损的增加有一个强烈的增长,同时谱的吸收边也随之向长波段移动.

图 6 所示的是波长为 $380, 450$ 和 500nm 处的相对吸光度随电子能量沉积密度 ($S_e \times \phi t$) 的变化关系,显然其相对吸光度随电子能量沉积密度的增加近似按线性增长. 并且相对吸光度的变化因波长不同而异,波长越长吸光度变化越小. 这些现象表明,或许在离子辐照下,材料中的 H, O 失去而使材料碳化,从氢化非晶态碳向非晶态碳转变.

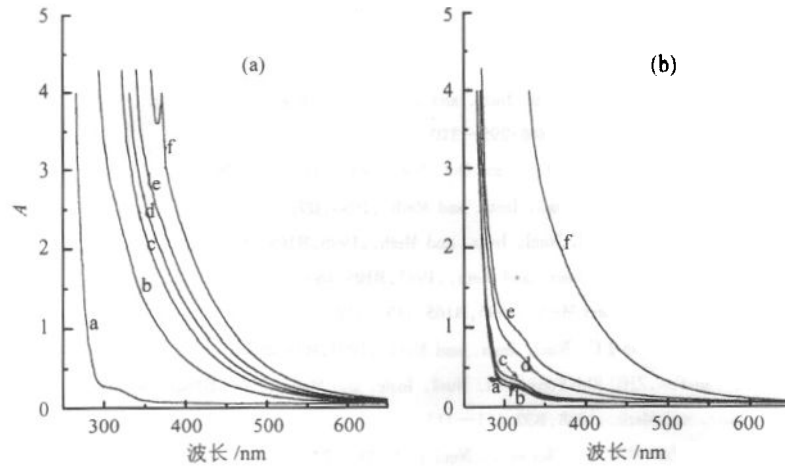


图 5 未辐照和辐照 PC 膜随电子能损和辐照剂量的 UV/VIS 谱

(a) a 未照射, 其他曲线电子能损 S_e 分别为: b 2.99 keV/nm,

c 3.94 keV/nm, d 4.65 keV/nm, e 5.27 keV/nm, f 6.25 keV/nm;

(b) a 未照射, 其他曲线辐照剂量 ϕ 分别为: b 5.4×10^{10} ions/cm²,

c 1.0×10^{11} ions/cm², d 5.0×10^{11} ions/cm², e 5.4×10^{11} ions/cm², f 3.0×10^{12} ions/cm².

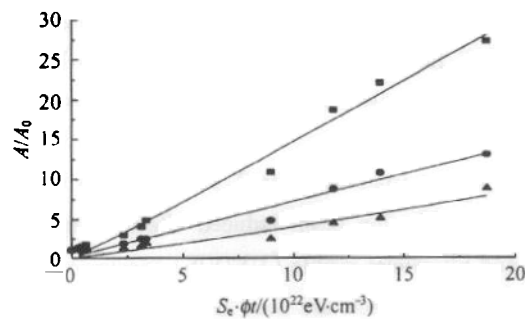


图 6 380(■), 450(●)和 500nm(▲)处的相对吸光度随能量沉积密度的变化

4 结论

用 FTIR 谱仪和 UV/VIS 谱仪分析研究了 2.1 GeV Kr 离子辐照在 PC 膜中引起的效应. FTIR 分析结果表明: 高能 Kr 离子辐照 PC 膜, 主要的辐照效应是断链和断键, 同时还有键的重组, 由此导致了材料的降解和炔端基团的形成, 炔端基团出现的吸收剂量阈值为 2 MGy; 辐照效应与辐照剂量和电子能损有关. UV/VIS 谱中特定波长处的相对吸收度随能量沉积密度近似按线性规律变化.

感谢 HIRFL 全体运行人员在样品辐照过程中给予的帮助和支持!

参考文献 (References)

- 1 Uenok, Matsumoto Y, Nishimiya N et al. Nucl. Instr. and Meth., 1991, **B59/60**:1263—1266
- 2 Marletta G. Nucl. Instr. and Meth., 1990, **B46**:295—310
- 3 Fink D, Hosoi F, Omichi H et al. Radiat. Effs. and Def. Sol., 1994, **132**:313—328
- 4 Balanzat E, Buffard S, La Moel A et al. Nucl. Instr. and Meth., 1994, **B91**:140—145
- 5 Steckenreiter T, Fuess H, Stamm D et al. Nucl. Instr. and Meth., 1995, **B105**:200—203
- 6 Balanzat E, Betz N, Bouffard S. Nucl. Instr. and Meth., 1995, **B105**:46—54
- 7 Ciesla K, Starosta W. Nucl. Instr. and Meth., 1995, **B105**:115—119
- 8 Gagnadre C, Decossas J L, Vareille J C. Nucl. Instr. and Meth., 1993, **B73**:48
- 9 WANG Yan-Bin, JIN Yun-Fan, ZHU Zhi-Yong et al. Nucl. Instr. and Meth., 2000, **B164/165**:420—424
- 10 Chapiro A. Nucl. Instr. and Meth., 1988, **B32**:111—115
- 11 LIU Chang-Long, JIN Yun-Fan, SUN You-Mei et al. Nucl Tech, 2001, **24**(1)6—12 (in Chinese)
(刘昌龙, 金运范, 孙友梅等. 核技术, 2001, **24**(1)6—12)
- 12 Steckenreiter T, Balanzat E, Fuess H et al. Nucl. Instr. and Meth., 1997, **B131**:159—166

Irradiation Effects in Polycarbonate Induced by 2.1 GeV Kr Ions

TIAN Hui-Xian JIN Yun-Fan ZHU Zhi-Yong LIU Chang-Long SUN You-Mei
WANG Zhi-Guang LIU Jie CHEN Xiao-Xi WANG Yan-Bin HOU Ming-Dong

(Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract Polycarbonate films were irradiated with 2.1 GeV Kr ions at room temperature in vacuum and in atmosphere, respectively. The ion beam induced effects were studied by means of Fourier transform infrared (FTIR) and ultraviolet visible (UV/VIS) spectroscopies in reflective mode. FTIR measurements indicate that the main effects are bond breaking, chain scissions and bond rearrangement. The creation of alkyne is the result of bond breaking and bond rearrangement. UV/VIS measurements indicate that at wavelengths of 380, 450 and 500 nm, the normalized absorbances follow approximately a linear relationship with the energy deposited density.

Key words heavy ion irradiation, polycarbonate, ion fluence, electronic energy loss, energy deposited density

Received 8 May 2001

Supported by Foundation of The Chinese Academy of Science (KJ952 - S1 - 423) and Xibuzhiguang